

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-210343

(43)Date of publication of application : 20.08.1993

| | |
|-------------|------------|
| (51)Int.Cl. | G03H 1/02 |
| | G02B 1/04 |
| | G03C 1/73 |
| | G03C 9/08 |
| | G03F 7/004 |
| | G03F 7/027 |
| | G03F 7/028 |
| | G03F 7/038 |

(21)Application number : 04-015829

(71)Applicant : FUJITSU LTD

(22)Date of filing : 31.01.1992

(72)Inventor : ISHIZUKA TAKESHI
TSUKAMOTO KOJI
KURAMITSU YOKO

(54) HOLOGRAM FORMING MATERIAL AND PRODUCTION OF HOLOGRAM

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide the material exhibiting the optical characteristics equiv. to the optical characteristics of gelatin bichromate by using a photopolymerizable org. compd.

CONSTITUTION: This hologram forming material basically consists of the liquid fluorine-contained polymerizable monomer selected from fluorine-contained acrylate or fluorine-contained methacrylate, for example, any of 2,2,2-trifluoroethyl acrylate, 2,2,2-trifluoromethyl methacrylate, 2,2,3,3-tetrafluoropropyl acrylate, 2,2,3,3-tetrafluoropropyl methacrylate, 1,1,1,3,3,3-hexafluoroisopropyl acrylate and 1,1,1,3,3,3-hexafluoroisopropyl methacrylate or a mixture composed thereof, a polymer having a naphthalene ring and a photopolymn. initiator. Further, an epoxy compd. having an arom. ring, bromine or iodine is added to this material in order to improve the compatibility with the fluorine-contained monomer and a multifunctional monomer in the form of liquid is added thereto in order to improve the degree of polymn. of the fluorine-contained polymerizable monomer.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-210343

(43)公開日 平成5年(1993)8月20日

(51)Int.Cl.⁵

G 0 3 H 1/02

G 0 2 B 1/04

G 0 3 C 1/73

9/08

G 0 3 F 7/004

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

8106-2K

7132-2K

8910-2H

5 1 1

審査請求 未請求 請求項の数 6(全 7 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号

特願平4-15829

(22)出願日

平成4年(1992)1月31日

(71)出願人 000005223

富士通株式会社

神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地

(72)発明者 石塚 剛

神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地

富士通株式会社内

(72)発明者 塚本 浩司

神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地

富士通株式会社内

(72)発明者 倉光 庸子

神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地

富士通株式会社内

(74)代理人 弁理士 井桁 貞一

(54)【発明の名称】 ホログラム形成材料とホログラムの製造方法

(57)【要約】

【目的】 ホログラム形成材料に関し、光重合性の有機化合物を用いて重クロム酸ゼラチンに匹敵した光学的特性を示す材料を提供することを目的とする。

【構成】 弗素含有アクリレートまたは弗素含有メタクリレートから選ばれる液状の弗素含有重合性モノマ例えば、2,2,2-トリフロロエチルアクリレート、2,2,2-トリフロロエチルメタクリレート、2,2,3,3-テトラフロロプロピルアクリレート、2,2,3,3-テトラフロロプロピルメタクリレート、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロイソプロピルアクリレート、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロイソプロピルメタクリレートの何れか或いはこの混合物と、ナフタレン環を有するポリマと、光重合開始剤とからなることを基本としてホログラム形成材料を構成しており、更に、弗素含有重合性モノマの相溶性を向上するために芳香族環、臭素または沃素をもつエポキシ化合物を添加し、また、弗素含有重合性モノマの重合度を向上ために液状をした多官能モノマを添加することを特徴としてホログラム形成材料を構成する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 弗素含有アクリレートまたは弗素含有メタクリレートから選ばれる液状の弗素含有重合性モノマと、ナフタレン環を有するポリマと、光重合開始剤とからなることを特徴とするホログラム形成材料。

【請求項2】 前記弗素含有アクリレートまたは弗素含有メタクリレートから選ばれる弗素含有重合性モノマが、2,2,2-トリフロロエチルアクリレート、2,2,2-トリフロロエチルメタクリレート、2,2,3,3-テトラフロロプロピルアクリレート、2,2,3,3-テトラフロロプロピルメタクリレート、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロイソプロピルアクリレート、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロイソプロピルメタクリレートの何れか或いは当該化合物の混合物であることを特徴とする請求項1記載のホログラム形成材料。

【請求項3】 芳香族環、臭素または沃素を有するエポキシ化合物を前記弗素含有重合性モノマ100重量部に対して120重量部以下添加することを特徴とする請求項1記載のホログラム形成材料。

【請求項4】 液状をした多官能モノマを前記弗素含有重合性モノマ100重量部に対し80重量部以下添加することを特徴とする請求項1記載のホログラム形成材料。

【請求項5】 請求項1～4記載のホログラム形成材料を弗素含有重合性モノマよりも低沸点の溶剤に溶解してなる感光液を透明基板上に塗布し、溶剤乾燥を行なって感光膜を作り、必要に応じ透明基板または透明フィルムを被覆し、記録用の光パターンを照射することを特徴とするホログラムの製造方法。

【請求項6】 前項記載の方法により製造したホログラムを更に40～140℃の温度で加熱することを特徴とする請求項5記載のホログラムの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は体積位相型ホログラムの形成材料およびホログラムの製造方法に関する。

【0002】ホログラムは、レーザー光など可干渉性の光の干渉波面をホログラム記録材料に屈折率分布、吸光度分布または表面凹凸分布の形で記録したものである。例えば、光をハーフミラー等で分割し、一方を記録しようとする物体に照射し、その物体からの光（物体光）と分割したもう一方の光（参照光）を記録材料に照射する場合、記録材料には干渉波面が記録される。

【0003】この記録パターンを現像処理により屈折率分布、吸光度分布または表面凹凸分布として実現することによりホログラムが形成されている。本発明において提供されるホログラムは、屈折率分布型に属する体積位相型ホログラムであって、理論上高い回折効率を得られることが知られており、また解像性の点でも優れている。

【0004】次に、このホログラムに再び光を照射すると、干渉波面を形成したもう一方の光を再生することが

できる。このホログラフィ技術は3次元ディスプレイとして広く知られているが、そればかりでなく、その波長分離機能、光偏向機能、入射角選択機能および偏向選択機能などを利用し、光学素子としても検討されている。

【0005】また、光学素子として、バーコード読み取り装置やレーザープリンタ用のビームスキャナ等に適用されており、ヘッドアップディスプレイ用ミキシングウインドなどへの適用も検討されている。

【0006】

【従来の技術】従来、ホログラム材料としては漂白銀塩、重クロム酸ゼラチン、フォトポリマ、フォトレジスト、サーモプラスチック、無機ガラス、強誘電体など多くの材料が提案されている。

【0007】然し、これら既知のホログラム記録材料は上記の特性を十分には満足しない。すなわち、漂白銀塩および重クロム酸ゼラチンはある程度まで実用化の域に達したものであるが、それでも漂白銀塩は通常の処理に加えて漂白処理が必要であり、ホログラムにノイズが多い。

【0008】また、ホログラムが耐湿性、耐光性などの耐久性に劣るという問題がある。次に、重クロム酸ゼラチンは高い屈折率変調すなわち高い回折効率を得ることができ、解像性が高く、また、透明性が高いなど、優れたホログラム特性を示すものの、ホログラムの耐湿性が悪く、保存安定性や製造安定性の面での欠陥が指摘されている。

【0009】そこで、有機材料を用いた多くの材料が提案されている。有機材料を用いた材料は、光架橋反応を利用した材料と光重合反応を利用した材料に大別することができる。

【0010】光架橋反応を利用した材料では、特開昭53-15153号等でカルバゾール環を含む重合体とハロゲン含有化合物からなる材料が提案されている。例えば、ポリ-N-ビニルカルバゾールと四活性炭素からなる膜厚4μmの感光膜をホログラム露光した後、溶剤処理を施すことで90%の高い回折効率を得られている。

【0011】また、光重合反応を利用した材料でも多くの材料が提案されている。例えば、特開平2-216180では、ポリ-N-ビニルカルバゾール、多官能性モノマおよび光重合開始剤からなる材料が提案されており、例えば、多官能性モノマとしてトリス（アクリロイルオキシエチル）イソシアヌレート、重合開始剤として3,3',4,4'-(テトラ(tert-ブチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノンおよび3,3'-カルボニビス(7-ジエチルアミノクマリン)を用いた膜厚9μmの感光膜をホログラム露光し、溶剤処理することで約80%の回折効率を得ている。

【0012】また、特公昭60-502125号では、エチレン性不飽和単量体と増感剤および分枝鎖状ポリエチレンイミンからなる材料が提案されており、例えば、バインダ

10

20

30

40

50

【0040】なお、鉄-アアレン錯体は、光エネルギーをもとにエポキシ化合物を重合させることができることから、光照射部に比較的屈折率の高いエポキシ化合物の濃度が高くなってしまいうため適さない。

【0041】また、エポキシ化合物と併せて熱反応性のエポキシ用硬化剤を加え、ホログラム露光後加熱処理しても良く、例えば、無水フタル酸、無水トリメリット酸、グリセロールトリス(アンヒドロトリメリテート)等の酸無水物、ヘキサメチレンジアミン、*m*-フェニレンジアミン等のアミン類、イソシアネート、等を使用できる。

【0042】なお、弗素含有重合性モノマ用光重合開始剤として第3のグループの材料を使用した場合には、エポキシ化合物を光で重合させることはできないものゝ、加熱することで熱重合させることができるために新たにエポキシ用硬化剤を添加しなくても良い。

【0043】また、フッ素含有重合性モノマの重合度を高めるためにグリセリンジメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、等の液状多官能モノマを使用することができる。

【0044】そして、添加量は、カルバゾール環を有する重合体 100重量部に対して80重量部以下が適当である。次に、本発明におけるホログラムの製造方法について説明する。

【0045】まず、上記原料化合物を弗素含有重合性モノマより低沸点の溶媒に溶解して感光液を製造するが、溶媒としては、テトラヒドロフラン、テトラクロロメタン、クロロホルム、ジクロロメタン、1,1,1-トリクロロエタン、ベンゼン、等が使用できる。

【0046】本発明において使用する弗素含有重合性モノマは、大気圧での沸点が74℃-120℃であるために、これらの溶媒よりも高沸点の溶媒は、塗布後の乾燥時に弗素含有化合物も同時に蒸発してしまうために不適當である。

【0047】そのため、使用する弗素含有化合物の沸点に応じて、溶媒も選択して使用することが望ましい。次に、この感光液をガラス、プラスチックフィルムなどに塗布して感光膜を製造する。

【0048】ここで、ガラス基板を使用する場合は、トリフロロプロパントリメトキシシラン等の弗素系のシランカップリング剤で表面処理しても良い。また、感光膜は更に、この上層にカバー用のガラス、プラスチックフィルム等を密着またはエアギャップを持たせて設置しても良い。

【0049】次に、通常ホログラム露光系を用いて、この感光膜を露光すると、先に説明したように膜内に屈折率変調を生じ、屈折率変調型のホログラムを形成でき

る。また、露光後、重合反応を促進し完了させるために140℃以下の温度で加熱するか、或いは紫外線照射を行っても良い。

【0050】なお、加熱した場合には、光で開始した重合反応がさらに進行するため、屈折率変調強度は向上する傾向にある。露光工程後、または加熱工程後、または紫外線照射工程後の感光膜は溶剤処理を行っても良い。

【0051】溶剤処理方法としては、グリセリンジメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、2,2,2-トリフロロエチルアクリレート、2,2,2-トリフロロエチルメタクリレート、2,2,3,3-テトラフロロプロピルメタクリレート、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロイソプロピルアクリレート、1,1,3,3,3-ヘキサフルオロイソプロピルメタクリレート、等の重合性単量体、およびベンゾイン、ベンゾフェノン、ミヒラーケトン、アゾビスイソブチロニトリル、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、等の重合開始剤を、*n*-ヘプタン、*n*-オクタン、イソオクタン、*n*-ブチルアルコール、アセトン、メチルエチルケトン、酢酸メチル、酢酸エチル、*o*-キシレン、*m*-キシレン、*p*-キシレン、メシチレン、トルエン、テトラヒドロフランまたはこれらの混合溶剤中に溶解した溶液を感光膜に接触させ、次いで、加熱または紫外線照射する方法がある。

【0052】この処理工程は、露光によって生じたカルバゾール環を有する重合体と弗素含有単量体の密度分布を低屈折率の重合性単量体を膜に含浸させることでさらに増強する効果がある。

【0053】

【実施例】以下の各実施例で示されるホログラム特性の中で、透過型ホログラムの回折効率の測定には直線偏光 He-Ne レーザの632.8 nm光を用い、これを入射光と回折光が作る平面に垂直な偏光方向 (*s* 偏光) でホログラムに入射し、回折効率が最大となる入射角度での回折光強度と入射光強度との比 (η_s)、および *s* 偏光と垂直な偏光方向 (*p* 偏光) で入射し、回折効率が最大となる入射角度での回折光強度と入射光強度との比 (η_p) を示した。

【0054】また、ホログラムの膜厚は触針式膜厚計(アルファステップ, テンコール社製)を用いて測定した。

実施例 1

テトラヒドロフラン (略称 THF) 4.7 g に、
ポリ-2-ビニルナフタレン (以下 P2VNa, ポリサイエンス製) 1.0 g
2,2,2-トリフロロエチルアクリレート (以下 3F-A, セントラル硝子製) 1.0 g
3,3',4,4'-(*t*-ブチルパーオキシカルボニル) ベンゾ

フェノンの 25 wt% トルエン溶液 (以下 BTTB25, 日本油脂製) 1.0 g
 4-(ジシアノメチレン)-2-メチル-6-(p-ジメチルアミノ
 ノスチリル)-4H-ピラン (以下 PYRAN1, コダック製) .
 0.001 g

を溶解して感光液を作製した。

【0055】これを 300 μm ギャップのドクターブレードを用いて 50×50×1 mm のガラス基板上に塗布し、湿度を 20% R.H. 以下にした N_2 ボックス中で乾燥して感光膜を作製した。

【0056】ここでガラス基板は、弗素系シランカップリング剤 (品名 KP-8FT, 信越シリコン製) で表面処理したものをを用いた。次いで、Ar イオンレーザ (モデル 95, Lexcel 製) の 488 nm 光を用い、空間周波数 1800 本/mm、縞の倒れ角 0 度の透過型ホログラム露光光学系を用い、出力 400 mJ/cm^2 で露光した。

【0057】ここで、露光強度は 2 mW/cm^2 であり、光強度はパワーメータ (MODEL 212, COHERENT 社製) で測定した。露光後に、ホログラムの回折効率を測定した結果、 $\eta_s=11.2\%$ また $\eta_p=7.0\%$ であった。

実施例 2

実施例 1 で作製したホログラムを、オープンで 90 $^{\circ}\text{C}$ で 2 時間加熱した後に、再び回折効率を測定した結果、 $\eta_s=58\%$ また $\eta_p=53\%$ であった。

【0058】また、膜厚は 16 μm であった。

実施例 3

実施例 1 において、A-3F の代りに 2, 2, 2, 3, 3-テトラフロロプロピルメタクリレート (共栄社油脂製) を用い感光液を作成した。

【0059】これを実施例 1 と同様に 300 μm ギャップのドクターブレードを用い、50×50×1 mm のガラス基板上に塗布した。次いで、湿度を 20% R.H. 以下にした N_2 ボックス中に 30 分間放置した後、感光膜の上層にポリエチレンテレフタレート製の 100 μm 厚フィルムを圧着した。

【0060】そして、実施例 1 と同様にホログラム露光した。露光後にホログラムの回折効率を測定すると、 $\eta_s=10.0\%$ また $\eta_p=6.7\%$ であった。

【0061】次に、これをオープンで 90 $^{\circ}\text{C}$ 2 時間加熱した後に、再び回折効率を測定すると $\eta_s=41\%$ また $\eta_p=29\%$ になった。また、A-3F の代りに 1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロイソプロピルアクリレートと、また、THF に代えてジクロロメタンを使用し、同様に塗布、露光、加熱を行った後の回折効率は $\eta_s=61\%$ また $\eta_p=44\%$ であった。

実施例 4

THF 4.7 g に P2VNa を 1.0 g、A-3F を 1.2 g、ジブロモフェニルグリシジルエーテル (以下 Br₂ PGE, マナック製) を 0.4 g、BTTB25 を 0.48 g、無水フタル酸 0.08 g を溶解して感光液を作成した。

【0062】これを実施例 1 と同様にホログラム露

光した。露光後の回折効率は、 $\eta_s=31\%$ また $\eta_p=23\%$ であった。これをオープンで 90 $^{\circ}\text{C}$ 2 時間加熱した後に再び回折効率を測定すると、 $\eta_s=35\%$ また $\eta_p=25\%$ になった。

【0063】なお、膜厚は 14 μm であった。

実施例 5

THF 4.7 g に、P2VNa を 1.0 g、A-3F を 0.5 g、Br₂ PGE を 0.25 g、トリメチロールプロパントリメタクトレート (以下 TMP-M, 共栄社油脂製) を 0.25 g、2, 2'-ビス(o-クロロフェニル)-4, 4'-5, 5'-テトラフェニル-1, 2-ビイミダゾール (以下 B1225, 東京化成製) を 0.16 g、2-メルカプトベンゾチアゾール (以下 MBT, ルドリッチ製) を 0.08 g、2, 6-ビス-(4-ジメチルアミノベンジリデン) シクロヘキサノン (みどり化学製) 0.001 g を溶解して感光液を作成した。

【0064】これを、実施例 1 と同様の光学系で 100 mJ/cm^2 で露光した。露光後の回折効率は、 $\eta_s=13\%$ また $\eta_p=9.0\%$ であった。これをオープンで 90 $^{\circ}\text{C}$ 2 時間加熱後に再び回折効率を測定すると、 $\eta_s=74\%$ また $\eta_p=68\%$ であり、また膜厚は 14 μm であった。

【0065】また、この感光液を 200 μm ギャップのドクターブレードで塗布して感光膜を作成し、同様にホログラム露光し加熱した。その結果、ホログラムの回折効率は $\eta_s=65\%$ また $\eta_p=49\%$ であり、膜厚は 5.4 μm であった。

実施例 6

THF 4.7 g に、P2VNa を 1.0 g、2, 2, 2-トリフロロエチルメタクリレート (共栄社油脂製) を 0.8 g、TMP-M を 0.4 g、B1225 を 0.12 g、4-メチル-4H-1, 2, 4-トリアゾール-3-チオール (以下 MTAT, アルドリッチ製) を 0.06 g、2, 5, 4-ビス(4-ジエチルアミノベンジリデン) シクロペンタノン (以下 NKX1460, 日本感光色素製) を 0.001 g を溶解して感光液を作製した。

【0066】これを実施例 4 と同様に塗布し、ホログラム露光を行った後に加熱した。その結果、ホログラムの回折効率は $\eta_s=57\%$ また $\eta_p=44\%$ であり、膜厚は 12 μm であった。

実施例 7

THF 4.5 g に、ポリ-1-ビニルナフタレン (ポリサイエンス製) を 1.0 g、3F-A を 0.5 g、Br₂ PGE を 0.25 g、TMP-M を 0.25 g、B1225 を 0.1 g、MTAT を 0.05 g、NKX1460 を 0.001 g を溶解して感光液を作成した。

【0067】これを実施例 1 と同様に塗布し、ホログラム露光を行って加熱した。その結果、ホログラムの回折効率は $\eta_s=78\%$ また $\eta_p=70\%$ であり、膜厚は 14 μm であった。

実施例 8

THF 8.8 g に、P2NNa を 0.6 g、ポリ-N-ビニルカルバゾール (アナン製) を 0.6 g、3F-A を 0.36 g、Br₂ PGE を 0.36 g、MP-A を 0.18 g、B1225 を 0.09 g、MTAT

を0.05 g、NKX1460 を0.002 g を溶解して感光液を作成した。

【0068】これを200 μ m ギャップのドクターブレードで塗布し感光膜を作成した後、実施例1で用いた光学系で40 mJ/cm² 露光した。その結果、露光後の回折効率は $\eta_s=8.5\%$ また $\eta_p=5.9\%$ であった。

【0069】次に、オープンで80℃1時間に亘って加熱した後に再び回折効率を測定すると $\eta_s=61\%$ また $\eta_p=51\%$ になり、また膜厚は8.8 μ m であった。

実施例9

実施例5で作製した感光液を用い、100 μ m ギャップのドクターブレードで塗布して感光膜を作成した。

【0070】これをホログラム露光し、オープンで50℃で30分間加熱した後にN₂ ガスを導入し、湿度を30%R.H. 以下としたスピンコータに設置した。このホログラムに、3F-Aを5.0 g、TMP-Aを5.0 gおよび2,2-ジメトキ *

* シ-2-フェニルアセトフェノン (アルドリッチ製) を0.50 gを、イソプロパノール 6.0 g、THF 2.0 gおよびn-オクタン 0.3 gに溶解した溶液を膜全面に渡って滴下し、1分間保持した。

【0071】次いで、スピナを回転数800 rpm、回転時間1分の条件で回転させて、溶液を振り切った。次に、N₂ カスを流し湿度を30%R.H. 以下としたボックス内で、紫外線ランプを10分間照射した。

10 【0072】作成したホログラムの回折効率を測定すると $\eta_s=47\%$ また $\eta_p=30\%$ であった。一方、膜厚は6.4 μ m であった。

【0073】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、有機物を用い光重合反応を利用したホログラム材料を使用することにより、回折効率の高いホログラムを作成することができる。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁵

G 0 3 F

7/027

7/028

7/038

識別記号

5 0 2

庁内整理番号

F I

技術表示箇所